

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-083806

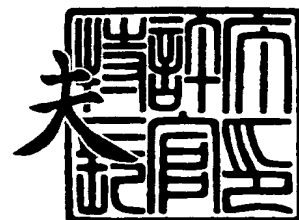
[ST. 10/C]: [JP2003-083806]

出願人
Applicant(s): 日亜化学工業株式会社

2004年 2月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 10303006

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

 【氏名】 高橋 武志

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

 【氏名】 大庭 剛

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

 【氏名】 藤野 賢治

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

 【氏名】 得野 順一

【特許出願人】

 【識別番号】 000226057

 【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

 【代表者】 小川 英治

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010526

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池用正極活物質

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面に、その表面の存在割合が 20% 以上であるジルコニウム化合物を有することを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 2】 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト酸リチウムである請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 3】 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルトと同一でない遷移金属、周期表の 2 族、13 族および 14 族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む、コバルト酸リチウムである請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 4】 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、Co と同一でない遷移金属、周期表の 2 族、13 族および 14 族の元素、ハロゲン元素ならびに S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む、一般式が $Li_x CoO_y$ (式中、 x は $0.95 \leq x \leq 1.10$ を満たす数を表し、 y は $1.8 \leq y \leq 2.2$ を満たす数を表す。) で表される請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 5】 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式が $Li_a Co_{1-b} M_b O_c X_d S_e$ (式中、M は Co と同一でない遷移金属ならびに周期表の 2 族、13 族および 14 族の元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表し、X はハロゲン元素から選ばれる少なくとも 1 種を表し、 a は $0.95 \leq a \leq 1.10$ を満たす数を表し、 b は $0 < b \leq 0.10$ を満たす数を表し、 c は $1.8 \leq c \leq 2.2$ を満たす数を表し、 d は $0 \leq d \leq 0.10$ を満たす数を表し、 e は $0 \leq e \leq 0.015$ を満たす数を表す。) で表される請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 6】 少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する

非水電解液二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面にジルコニウム化合物を有する

ことを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項7】 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルおよびコバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルおよびコバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、アルミニウムと同一でない13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムまたはニッケル、コバルトおよびマンガンと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムである請求項6に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項8】 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式が $Li_k Ni_m Co_p Z_{(1-m-p)} O_r$ (式中、ZはAlまたはMnを表し、kは $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、mは $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、pは $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、m+pは $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、rは $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表す。) で表される請求項6に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項9】 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、CoおよびNiと同一でない遷移金属(下記式においてZがMnの場合はCo、NiおよびMnと同一でない遷移金属)、周期表の2族、13族(下記式においてZがAlの場合はAlと同一でない13族の元素)および14族の元素、ハロゲン元素ならびにSからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式が $Li_k Ni_m Co$

$pZ(1-m-p)O_r$ (式中、ZはAlまたはMnを表し、kは $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、mは $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、pは $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、m+pは $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、rは $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表す。)で表される請求項6に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項10】 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面に、その表面の存在割合が20%以上であるジルコニウム化合物を有する請求項6乃至請求項9のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池に用いられる正極活物質に関する。例えば、携帯電話、パソコン、電気自動車に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】

非水電解液二次電池は、従来のニッケルカドミウム二次電池などに比べて作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高いという特徴を有し、モバイル電子機器の電源として広く利用されている。この非水電解液二次電池の正極活物質としては $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ に代表されるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0003】

電子機器は、具体的には携帯電話やノート型パソコンに代表されるモバイル電子機器である。このような電子機器において、これまでは $LiCoO_2$ を用いた非水電解液二次電池で十分な電池特性が得られていた。

【0004】

しかしながら、現在では、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等のモバイル機器は、さまざまな機能が付与される等の高機能化や、高温や低温での

使用等のため、使用環境がより一層厳しいものとなっている。また、電気自動車用バッテリー等の電源への応用が期待されており、これまでの LiCoO_2 を用いた非水電解液二次電池では、十分な電池特性が得られず、更なる改良が求められている。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解液二次電池用正極活物質を提供することにある。すなわち優れた負荷特性、サイクル特性、低温特性および熱安定性を有する非水電解液二次電池用正極活物質を提供することにある。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明に記載される非水電解液二次電池用正極活物質は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面に、その表面の存在割合が 2 0 % 以上であるジルコニウム化合物を有することを特徴とする。

【0 0 0 7】

リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にジルコニウム化合物が 2 0 % 以上存在することは、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在するジルコニウム化合物の偏析が少ないことを表している。つまり、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウム化合物が均一に存在していることを表している。粒子の表面にジルコニウム化合物が均一に存在し、ジルコニウム化合物の偏析が少ないことにより、界面抵抗がより減少し負荷特性、低温特性が向上すると考えられる。また充電時において負極にリチウムが局所的に析出するのを抑えることができると考えられる。このため充電時にガスが発生することを抑制し、ドライアウトを防止することができるためサイクル特性が向上すると考えられる。さらに粒子の表面に均一にジルコニウム化合物が存在することにより、酸素の脱離が抑制され熱安定性が向上すると考えられる。

【0008】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト酸リチウムであることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物がコバルト酸リチウムの場合、サイクル特性をさらに向上させ、優れた負荷特性、低温特性および熱安定性の非水電解液二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解液二次電池を、携帯電話やノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

【0009】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、コバルト酸リチウムであることが好ましい。これらの元素を含むことで、負荷特性、低温特性、サイクル特性および熱安定性をさらに向上させることができる。

【0010】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、Coと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびにSからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式が Li_xCoO_y （式中、 x は $0.95 \leq x \leq 1.10$ を満たす数を表し、 y は $1.8 \leq y \leq 2.2$ を満たす数を表す。）で表されることが好ましい。これらの元素を含むことで、負荷特性、低温特性、サイクル特性および熱安定性をさらに向上させることができる。

【0011】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式が $Li_aCo_{1-b}M_bO_cX_dS_e$ （式中、MはCoと同一でない遷移金属ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Xはハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.95 \leq a \leq 1.10$ を満たす数を表し、 b は $0 < b \leq 0.10$ を満たす数を表し、 c は $1.8 \leq c \leq 2.2$ を満たす数を表し、 d は $0 \leq d \leq 0.10$ を満たす数を表し、 e は $0 \leq e \leq 0.015$ を満たす数を表す。）で表される。これらの元素を含むことで、負荷特性、低温特性、サイクル特性および熱安定性をさらに向上させることができる。

【0012】

本発明に記載される非水電解液二次電池用正極活物質は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面にジルコニウム化合物を有することを特徴とする。

【0013】

粒子の表面にジルコニウム化合物が存在することにより、界面抵抗が減少し負荷特性、低温特性が向上すると考えられる。また充電時にガスが発生することを抑制し、ドライアウトを防止することができるためサイクル特性が向上すると考えられる。さらに粒子の表面にジルコニウム化合物が存在することにより、酸素の脱離が抑制され熱安定性が向上すると考えられる。

【0014】

リチウム遷移金属複合酸化物がニッケルコバルトアルミン酸リチウムの場合、さらに負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性が向上した非水電解液二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解液二次電池を電気自動車、携帯電話およびノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

リチウム遷移金属複合酸化物がニッケルコバルトマンガン酸リチウムの場合、さらに負荷特性、低温特性、出力特性およびサイクル特性が向上し、より熱安定性が向上した非水電解液二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解液二次電池を携帯電話、電動工具および電気自動車等の用途に好適に用いることができる。

【0015】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルおよびコバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルおよびコバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、アルミニウ

ムと同一でない13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むニッケルコバルトアルミン酸リチウムまたはニッケル、コバルトおよびマンガンと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムであることが好ましい。これらの元素を含むことで、負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性のさらなる向上を実現することができる。

【0016】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式が $\text{Li}_k\text{Ni}_m\text{Co}_p\text{Z}_{(1-m-p)}\text{O}_r$ (式中、ZはAlまたはMnを表し、kは $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、mは $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、pは $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、m+pは $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、rは $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表す。) で表されることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物が $\text{Li}_k\text{Ni}_m\text{Co}_p\text{Al}_{(1-m-p)}\text{O}_r$ の場合、さらに負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性が向上した非水電解液二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解液二次電池を電気自動車、携帯電話およびノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。リチウム遷移金属複合酸化物が $\text{Li}_k\text{Ni}_m\text{Co}_p\text{Mn}_{(1-m-p)}\text{O}_r$ の場合、さらに負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性が向上し、より熱安定性が向上した非水電解液二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解液二次電池を携帯電話、電動工具および電気自動車等の用途に好適に用いることができる。

【0017】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、CoおよびNiと同一でない遷移金属(下記式においてZがMnの場合はCo、NiおよびMnと同一でない遷移金属)、周期表の2族、13族(下記式においてZがAlの場合はAlと同一でない13族の元素)および14族の元素、ハロゲン元素ならびにSからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式が $\text{Li}_k\text{Ni}_m\text{Co}_p\text{Z}_{(1-m-p)}\text{O}_r$ (式中、ZはAlまたはMnを表し、kは $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満た

す数を表し、 m は $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、 p は $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p$ は $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、 r は $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表す。)で表されることが好ましい。これらの元素を含むことで、負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性のさらなる向上を実現することができる。

【0018】

リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にジルコニウム化合物が20%以上存在することは、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在するジルコニウム化合物の偏析が少ないことを表している。また、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウム化合物が均一に存在していることを表している。粒子の表面にジルコニウム化合物が均一に存在し、ジルコニウム化合物の偏析が少ないことにより、界面抵抗がより減少し負荷特性、低温特性、出力特性が向上すると考えられる。また充電時において負極にリチウムが局所的に析出するのを抑えることができると考えられる。このため充電時にガスが発生することを抑制し、ドライアウトを防止することができるためサイクル特性が向上すると考えられる。さらに粒子の表面に均一にジルコニウム化合物が存在することにより、酸素の脱離が抑制され熱安定性が向上すると考えられる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る非水電解液二次電池用正極活物質を、実施の形態、実施例及び図1～図10を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態、実施例及び図1～図10に限定されない。

【0020】

(非水電解液二次電池用正極活物質)

本発明の非水電解液二次電池用正極活物質は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物からなる。層状構造とは、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造が層状であることを意味する。層状構造は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造と呼ばれ、立方密充填酸素配列の固体マトリックス中の全ての六配位サイトをリチウムイオンと遷移金属イオンが、各々半分ずつ規則正しく占めている。リチウムは

3 b サイト 3 を占有し、酸素は 6 c サイト 2 を占有し、遷移金属は 3 a サイト 1 を占有する。

層状構造は、特に限定されず、例えば、層状岩塩構造、ジグザグ層状岩塩構造が挙げられる。中でも、層状岩塩構造が好ましい。

【0021】

層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物は特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、クロム酸リチウム、バナジン酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムである。好適には、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムが挙げられる。

【0022】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくともその粒子の表面に、その表面の存在割合が 20 % 以上であるジルコニウム化合物を有する。リチウム遷移金属複合酸化物の粒子は、一次粒子であっても、二次粒子であってもよい。

【0023】

ジルコニウム化合物としては、酸化ジルコニウム、ジルコン酸リチウム、が好ましい。さらに好ましいジルコニウム化合物は、 ZrO_2 、 Li_2ZrO_3 である。より好ましくは、 Li_2ZrO_3 である。ジルコニウム化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面全体に均一に被覆されている場合であっても、ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部に均一に被覆されている場合であっても、負荷特性、低温特性および熱安定性が向上する。ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面全体に完全に被覆されていることは好ましくない。放電容量が著しく低下するからである。

【0024】

より好ましくは、ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の

表面全体に均一に被覆されている場合である。この場合、負荷特性、低温特性、サイクル特性および熱安定性が向上するだけでなく、さらに高負荷特性、低温負荷特性も向上した非水電解液二次電池用正極活物質を得ることができる。

また、ジルコニウム化合物は少なくともその粒子の表面に存在していればよい。したがって、ジルコニウム化合物が粒子の内部に存在していてもよい。この場合、粒子の内部に存在するジルコニウム化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造中に取り込まれていてもよい。粒子の内部にジルコニウム化合物が存在することにより、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の結晶構造の安定化が図られ、さらにサイクル特性が向上すると考えられる。

【0025】

ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析することができる。例えば、オージェ電子分光法 (AES: Auger Electron Spectroscopy)、X線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) で解析することができる。

また、ジルコニウム化合物の定量は種々の方法を用いることができる。例えば、誘導結合高周波プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma) 分光分析法、滴定法で定量することができる。

【0026】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に存在するジルコニウム化合物の割合は、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対し、0.01mol%～2mol%であるのが好ましい。0.01mol%より小さければ、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面全体にジルコニウム化合物が存在できないため好ましくない。2mol%より大きければ、放電容量低下の原因となり好ましくない。より好ましくは、0.02mol%～0.3mol%であり、さらに好ましくは0.04mol%～0.25mol%である。このとき、負荷特性つまり負荷時の放電電位が高くなり、負荷時の容量維持率が向上し、低温特性、サイクル特性および熱安定性が向上するだけでなく、高負荷特性、低温負荷特性も向上した非水電解液二次電池用正極活物質を得ることができる。

【0027】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、その表面の存在割合が20%以上であるジルコニウム化合物を有する。好ましくは、表面の存在割合が40%以上であり、より好ましくは、60%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。この場合、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にジルコニウム化合物が均一に分散されており、負荷特性つまり負荷時の放電電位が高くなり、負荷時の容量維持率が向上し、サイクル特性、低温特性および熱安定性が向上するだけでなく、高負荷特性、低温負荷特性も向上した正極活物質を得ることができる。

【0028】

本発明においてリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の存在割合とは、波長分散型X線分光装置(WDX)が装備された電子線マイクロアナライザ(EPMA)によって、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子群で最もジルコニウムの存在が大きい部分を260 μm の2点間の直線が通過するように2点を取り、その2点についてのライン分析をした場合において、ジルコニウムのピークトップを100%としたときのジルコニウムのピークが4%以上のジルコニウムが存在する割合をいう。この存在割合大きいほど、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にジルコニウム化合物が均一に分散されていることを示すことができる。

ジルコニウムのピークトップを100%としたときのジルコニウムのピークが70%以上のジルコニウムが存在する割合が100%であることは好ましくない。放電容量が著しく低下するからである。

【0029】

リチウム遷移金属複合酸化物の粒子群のライン分析は、WDXが装備されたEPMAによって行う。リチウム遷移金属複合酸化物の粒子群で最もジルコニウムの存在が大きい部分を2点間の直線が通過するように2点を取り、その2点間のライン分析を行う。ライン分析の距離は260 μm とする。このようにライン分析をしたとき、ジルコニウムのピークトップを100%としたときのジルコニウムのピークが4%以下の部分は、ジルコニウムの存在が最も大きい部分と小さい部分の差が激しい。そのため、本発明における存在割合には含めない。

【0030】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、コバルト酸リチウムであることが好ましい。これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。より好ましくはチタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことである。チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことにより、さらにサイクル特性が向上する。またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えて、さらに熱安定性が向上する。

【0031】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、好ましくはTi、Al、V、Zr、Mg、Ca、SrおよびSからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式が Li_xCoO_y （式中、 x は $0.95 \leq x \leq 1.10$ を満たす数を表し、 y は $1.8 \leq y \leq 2.2$ を満たす数を表す。）で表される。これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。より好ましくはTi、Al、ZrおよびMgからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことである。Ti、Al、ZrおよびMgからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことによりさらにサイクル特性が向上する。またMgを含むことによりこれらの効果に加えて、さらに熱安定性が向上すると考えられる。

【0032】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、好ましくは一般式が $Li_aCo_{1-b}M_bO_cX_dS_e$ （式中、MはTi、Al、V、Zr、Mg、CaおよびSrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Xはハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.95 \leq a \leq 1.10$ を満たす数を表し、 b は $0 < b \leq 0.10$ を満たす数を表し、 c は $1.8 \leq c \leq 2.2$ を満たす

数を表し、 d は $0 \leq d \leq 0.10$ を満たす数を表し、 e は $0 \leq e \leq 0.015$ を満たす数を表す。)で表される。 Ti 、 Al 、 V 、 Zr 、 Mg 、 Ca 、 Sr および S からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が固溶していることによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。より好ましくは Ti 、 Al 、 Zr および Mg からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が固溶していることである。 Ti 、 Al 、 Zr および Mg からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことにより、さらにサイクル特性が向上する。また Mg を含むことによりこれらの効果に加えて、さらに熱安定性が向上する。

【0033】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面にジルコニウム化合物を有する。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルト酸リチウムとニッケルコバルトアルミン酸リチウムの混合物であってもよい。本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物であってもよい。本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物であってもよい。また、これらとコバルト酸リチウムとの混合物であってもよい。

【0034】

ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムは、コバルト酸リチウムと同様の層状構造の結晶構造を有する。しかしながら、コバルト酸リチウムに比べて、ガスが多量に発生し、放電時の電位も低くなるという欠点がある。本発明では、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子表面にジルコ

ニウム化合物を有することにより、ガスの発生を防止し、負荷時の放電電位を高くすることができる。粒子の表面にジルコニウム化合物を有することにより、残留リチウムが減少しガス発生を防止することができると考えられる。ジルコニウム化合物は、界面抵抗を減少させることができるため、粒子の表面に均一にジルコニウム化合物が存在することにより負荷時の放電電位が高くなると考えられる。

【0035】

ジルコニウム化合物は、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、ジルコニウム化合物がニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子の表面全体に均一に被覆されている場合であっても、ジルコニウム化合物がニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の表面の一部に均一に被覆されている場合であっても、高電位で、負荷特性、出力特性および熱安定性が向上する。ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面全体に完全に被覆されていることは好ましくない。放電容量が著しく低下するからである。

【0036】

より好ましくは、ジルコニウム化合物がニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子表面全体に均一に被覆されている場合である。この場合、負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性が向上するだけでなく、高負荷特性、低温負荷特性、低温出力特性も向上した非水電解液二次電池用正極活物質を得ることができる。

また、ジルコニウム化合物は少なくともその粒子の表面に存在していればよい。したがって、ジルコニウム化合物が粒子の内部に存在していてもよい。この場合、粒子の内部に存在するジルコニウム化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物

の結晶構造中に取り込まれていてもよい。粒子の内部にジルコニウム化合物が存在することにより、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の結晶構造の安定化が図られ、さらにサイクル特性が向上すると考えられる。

【0037】

ジルコニウム化合物がニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の粒子表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析することができる。例えば、オージェ電子分光法（AES：Auger Electron Spectroscopy）、X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）で解析することができる。

また、ジルコニウム化合物の定量は種々の方法を用いることができる。例えば、誘導結合高周波プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）分光分析法、滴定法で定量することができる。

【0038】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、好ましくはチタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むニッケルコバルト酸リチウム、またはチタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むニッケルコバルトアルミン酸リチウム、またはチタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むニッケルコバルトマンガン酸リチウムである。

【0039】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リ

チウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。より好ましくはチタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含むことである。チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含むことにより、サイクル特性がさらに向上する。またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えてより熱安定性が向上する。

【0040】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、好ましくは Ti 、 Al 、 V 、 Zr 、 Mg 、 Ca 、 Sr および S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む、一般式が $\text{Li}_k\text{Ni}_m\text{Co}_p\text{Al}_{(1-m-p)}\text{O}_r$ (式中、 k は $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、 m は $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、 p は $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p$ は $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、 r は $1.8 \leq r \leq 2.2$ を満たす数を表す。) で表される。これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。より好ましくは Ti 、 Al 、 Zr および Mg からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含むことである。 Ti 、 Al 、 Zr および Mg からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含むことにより、サイクル特性がさらに向上する。また Mg を含むことによりこれらの効果に加えて、より熱安定性が向上する。

【0041】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、好ましくは Ti 、 Al 、 V 、 Zr 、 Mg 、 Ca 、 Sr および S からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む、一般式が $\text{Li}_k\text{Ni}_m\text{Co}_p\text{Mn}_{(1-m-p)}\text{O}_r$ (式中、 k は $0.95 \leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、 m は $0.1 \leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、 p は $0.1 \leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p$ は $m+p \leq 1$ を満たす数

表し、 r は $1, 8 \leq r \leq 2, 2$ を満たす数を表す。) で表される。これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。より好ましくは Ti 、 Al 、 Zr および Mg からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含むことである。 Ti 、 Al 、 Zr および Mg からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含むことにより、サイクル特性がさらに向上する。また Mg を含むことによりこれらの効果に加えて、より熱安定性が向上する。

【0042】

(非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法)

次に、本発明に係る非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。

【0043】

攪拌している純水中に所定の組成比のコバルトイオンとジルコニウムイオンを含む水溶液を滴下する。さらに $pH 7 \sim pH 11$ となるようにアルカリ溶液を滴下し、コバルトとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。

上記水溶液は、特に限定されない。例えば、コバルトとジルコニウムのそれぞれの水に溶解する化合物（例えば、塩）を水に溶解させて得ることができる。

【0044】

コバルトの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば塩化コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、臭素酸コバルト、硝酸コバルトが挙げられる。中でも、 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ が好ましい。

【0045】

ジルコニウムの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、シュウ酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウムが挙げられる。中でも、 $Zr(SO_4)_2$ 、 $ZrOCl_2$ が好ましい。

【0046】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物がニッケル酸リチウムの場合はニッケルとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。ニッケルコバルト酸リチウムの場合はニッケル、コバルトおよびジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。ニッケルコバルトアルミン酸リチウムの場合はニッケル、コバルト、アルミニウムおよびジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。ニッケルコバルトマンガン酸リチウムの場合はニッケル、コバルト、マンガンおよびジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。

【0047】

ニッケルの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、ギ酸ニッケルが挙げられる。中でも、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0048】

アルミニウムの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば塩化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムが挙げられる。中でも、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0049】

マンガンの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば塩化マンガン、ヨウ化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガンが挙げられる。中でも、 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0050】

また、アルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液が挙げられる。

【0051】

次に、得られる共沈物を濾過し、水洗し、熱処理させた後、所定量のリチウム化合物と混合し、空気中あるいは酸素分圧を制御した雰囲気中にて、 $650^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で1～36時間焼成を行い、本発明に係るリチウム遷移金属複

合酸化物を得ることができる。

【0052】

リチウム化合物は特に限定されない。基本的にはリチウム化合物であればいずれも使用可能である。例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウムが挙げられる。中でも、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ が好ましい。

【0053】

ここで、沈殿物をリチウム化合物と混合する際、さらに、硫黄含有化合物、ハロゲン元素を含む化合物、ホウ素化合物等を加えて混合することもできる。

【0054】

硫黄含有化合物は特に限定されない。例えば硫化物、ヨウ化硫黄、硫化水素、硫酸とその塩、硫化窒素が挙げられる。中でも、 Li_2SO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 が好ましい。

【0055】

ハロゲン元素を含む化合物は特に限定されない。例えば、フッ化水素、フッ化酸素、フッ化水素酸、塩化水素、塩酸、酸化塩素、フッ化酸化塩素、酸化臭素、フルオロ硫酸臭素、ヨウ化水素、酸化ヨウ素、過ヨウ素酸が挙げられる。中でも、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 が好ましい。

【0056】

ホウ素化合物としては、特に限定されない。例えば、ホウ化物、酸化ホウ素、リン酸ホウ素が挙げられる。中でも、 B_2O_3 （融点 460°C ）、 H_3BO_3 （分解温度 173°C ）が好ましい。

【0057】

焼成の温度は、 650°C 以上であるのが好ましく、 750°C 以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、未反応の原料が、得られる正極活物質の中に残

留することなく、正極活物質としての特性が十分に発揮される。

また、焼成の温度は、1 2 0 0℃以下であるのが好ましく、1 1 0 0℃以下であるのがより好ましい。上記範囲であると、単位重量あたりの放電容量の低下、サイクル特性の低下、動作電圧の低下等の問題の原因となる副生成物が生成しにくい。

焼成の時間は、1 時間以上であるのが好ましく、6 時間以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、混合物の粒子間の拡散反応が十分に進行する。

また、焼成の時間は、3 6 時間以下であるのが好ましく、3 0 時間以下であるのがより好ましい。上記範囲であると、合成が十分に進む。

焼成雰囲気としては、例えば、空気、酸素ガスおよびこれらと窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスとの混合ガスが挙げられる。

【0 0 5 8】

上記焼成により得られるリチウム遷移金属複合酸化物を乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等により粉砕することもできる。これにより、所望の比表面積および粒度分布とすることができる。

【0 0 5 9】

以上の製造方法を使用することにより、目的とする非水電解液二次電池用正極活物質を得ることが可能である。

【0 0 6 0】

(非水電解液二次電池)

本発明に係る非水電解液二次電池用正極活物質は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池等の非水電解液二次電池に好適に用いられる。

【0 0 6 1】

非水電解液二次電池は、従来公知の非水電解液二次電池において、正極活物質を本発明の正極活物質とすればよく、他の構成は特に限定されない。本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活物質層を備えた非水電解液二次電池であればよい。

【0 0 6 2】

正極活物質として本発明の正極活物質とともにマンガ酸リチウムを用いるこ

とにより高電位、負荷特性および熱安定性だけでなく、過充電特性、安全性にも優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【0063】

一般式が $Li_aMn_{3-a}O_4 + f$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.2$ を満たす数を表し、 f は $-0.5 \leq f \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表されるマンガン酸リチウムが好ましい。前記マンガン酸リチウムは、その一部がマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ホウ素およびスズからなる群から選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよい。

【0064】

正極活物質として本発明の正極活物質とともに次のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることがより好ましい。第 1 のマンガン酸リチウム及び第 2 のマンガン酸リチウムを有するリチウム遷移金属複合酸化物であって、第 1 のマンガン酸リチウムは、ホウ素を含有する第 2 のマンガン酸リチウムよりも小さいリチウム遷移金属複合酸化物である。本発明の正極活物質とともにこのリチウム遷移金属複合酸化物を用いることにより高電位、負荷特性および熱安定性だけでなく、過充電特性、安全性にも優れ、ドライアウトも防止できる非水電解液二次電池を得ることができる。

【0065】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活物質を使用する正極は、好ましくは次のように製造される。本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛等のカーボン系導電剤、結着剤及び分散剤とを混合することによりスラリーが形成される。結着剤および分散剤の代わりに結着剤の溶媒を使用してもよい。前記スラリーを、アルミニウム箔等の集電体 12 に塗布又は担持し、プレス圧延して正極活物質層を集電体 12 に形成する。

【0066】

結着剤にはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド

アクリル樹脂等が使用できる。

【0067】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、導電剤粉末との混合性が良く、電池の内部抵抗は減少すると考えられる。このため充放電特性、特に負荷特性が向上する。また結着剤と混練するときも、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、スラリー性状に優れる。さらに粗大粒子を含まないため、作製した正極 13 の塗膜面の表面は平滑性に優れる。このため正極板の塗膜面は結着性に優れ剥がれにくく、また表面が平滑で充放電に伴う塗膜面表面のリチウムイオンの出入りが均一に行われるため、サイクル特性において顕著な改善が得られる。

【0068】

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物が使用できる。リチウム合金としては、例えば、LiAl 合金、LiSn 合金、LiPb 合金が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、例えば、グラファイト、黒鉛が挙げられる。また酸化スズ、酸化チタン等のリチウムイオンを挿入・脱離することができる酸化物を用いてもよい。

【0069】

電解液としては、作動電圧で変質、分解しない化合物であれば特に限定されず使用できる。

溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルホルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機溶媒が挙げられる。これらは単独で、または2種類以上を混合して用いることができる。

【0070】

電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。

上述した溶媒と電解質とを混合して電解液とする。ここでゲル化剤等を添加し

、ゲル状として使用してもよい。また、吸湿性ポリマーに吸収させて使用しても構わない。更に、無機系又は有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用しても構わない。

【0071】

セパレーター14としては、例えば、ポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が挙げられる。

本発明に係る非水電解液二次電池用正極活物質と、上述した負極活物質、電解液、セパレーターとを用いて、定法に従い、非水電解液二次電池とする。これにより従来達成できなかった優れた電池特性が実現できる。

【0072】

また、本発明に係る非水電解液二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を帯状正極集電体の両面にそれぞれ形成することにより構成した帯状正極と、上記の負極活物質層の負極活物質層を帯状負極集電体の両面にそれぞれ形成することにより構成した帯状負極とをそれぞれ具備し、帯状正極と帯状負極とを帯状セパレータを介して積層した状態で多数回巻回することにより帯状正極と帯状負極との間に帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成して非水電解液二次電池とすることができる。このように構成することで、製造工程が簡単であるとともに、正極活物質層および負極活物質層の割れや帯状セパレータからの剥離を生じ難く、電池容量を大きく、エネルギー密度を高くすることができる。特に本発明に係る非水電解液二次電池用正極活物質は、充填性に優れ、かつ結合材となじみやすい。そのため高い充放電容量を有し、かつ結着性、表面の平滑性に優れた正極になるため、さらに正極活物質層の割れや剥がれを防ぐことができる。

【0073】

非水電解液二次電池の形状としては、円筒型でも、コイン型でも、角型、ラミネート型等とすることができる。

【0074】

(非水電解液二次電池の用途)

本発明に係る非水電解液二次電池用正極活物質を用いた非水電解液二次電池の

用途は特に限定されない。例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、携帯プリンタ、トランシーバ、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービ、ナビゲーションシステム等の機器用の電源として用いることができる。

また、照明機器、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、冷蔵庫、オーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム等の電源としても用いることができる。

更に、用途は、民生用に限定されず、軍需用または宇宙用とすることもできる。

【0075】

【実施例】

以下、本発明に係る非水電解液二次電池用正極活物質について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。

【0076】

1. 正極活物質の作製

〔実施例1〕

攪拌している純水中に所定の組成比となるように硫酸コバルト水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液をコバルトに対して0.2mol%滴下した。さらにpH7～pH11となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、コバルトとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物を濾過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて995℃で7時間焼成した。このようにして正極活物質を得た。

【0077】

〔実施例2〕

攪拌している純水中に所定の組成比となるように硫酸コバルト水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液をコバルトに対して 0.04 mol % 滴下した。さらに pH 8 ~ pH 11 となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、コバルトとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物を濾過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて 995℃ で 7 時間焼成した。このようにして正極活物質を得た。

【0078】

〔比較例 1〕

原料となる化合物として炭酸リチウム (Li_2CO_3)、四三酸化コバルト (Co_3O_4)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を使用した。所定の組成比となるように前記原料となる化合物を秤量し、乾式混合して原料混合粉末とした。得られた原料混合粉末を大気雰囲気中にて 995℃ で 7 時間焼成した。このようにして正極活物質を得た。

【0079】

2. 正極活物質の性状

(1) 正極活物質の構成

実施例 1、実施例 2 および比較例 1 で得られた正極活物質について、ICP 分光分析法を行った。

実施例 1 で得られた正極活物質は、0.2 mol % のジルコニウム化合物が存在する LiCoO_2 であった。XPS により、実施例 1 で得られた正極活物質の表面に Zr が存在していることがわかった。EPMA により、実施例 1 で得られた正極活物質の表面の Zr は、均一に存在していることがわかった。粒子表面における Zr の存在割合は、98.3 % であった。

実施例 2 で得られた正極活物質は、0.04 mol % のジルコニウム化合物が存在する LiCoO_2 であった。XPS により、実施例 2 で得られた正極活物質の表面に Zr が存在していることがわかった。EPMA により、実施例 2 で得られた正極活物質の表面の Zr は、均一に存在していることがわかった。

比較例 1 で得られた正極活物質は、0.2 mol % のジルコニウム化合物が存在する LiCoO_2 であった。EPMA により、比較例 1 で得られた正極活物質

の表面に存在する Z_r の偏析が激しいことがわかった。粒子表面における Z_r の存在割合は、12.8%であった。

【0080】

(2) 正極活物質の比表面積

得られた正極活物質の比表面積を、窒素ガスを用いた定圧式BET吸着法により求めた。

実施例1で得られた正極活物質の比表面積は、 $0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例1で得られた正極活物質の比表面積は、 $0.47 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0081】

(3) 正極活物質の結晶子径

得られた正極活物質についてX線回折法を行った。X線回折法は、X線回折装置を用い、X線源として $\text{Cu K}\alpha 1$ を用いて、管電流、管電圧を適正值に設定して行った。X線回折法により得られたX線回折パターンを基に、以下の式で表されるシェラーの式から正極活物質の(104)面もしくは(110)面に起因する回折ピークより結晶子径を求めた。

【0082】

【数1】

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

【0083】

なお式中のDは結晶子の大きさ(オングストローム)を表し、Kは定数(β を積分幅より算出した場合は1.05)を表し、 λ はX線源の波長($\text{Cu K}\alpha 1$ の場合は 1.540562 オングストローム)を表し、 β は積分幅(radian)を表し、 θ は回折角 $2\theta/2$ (degree)を表す。

実施例1で得られた正極活物質の結晶子径は、 924 \AA であった。比較例1で

得られた正極活物質の結晶子径は、9 8 9 Åであった。

【0 0 8 4】

3. 正極活物質の評価

(1) リチウムイオン二次電池の作製

正極活物質の粉末 9 0 重量部と、導電剤となる炭素粉末 5 重量部と、ポリフッ化ビニリデンのノルマルメチルピロリドン溶液（ポリフッ化ビニリデン量として 5 重量部）とを混練してペーストを調製した。得られたペーストを正極集電体に塗布し、負極がリチウム金属である試験用二次電池を得た。

【0 0 8 5】

(2) 負荷特性

放電負荷 0. 2 C（なお、1 C は、1 時間で放電が終了する電流負荷である。）、充電電位 4. 3 V、放電電位 2. 7 5 V の条件で、初期放電容量を測定した後、放電負荷 1 C、充電電位 4. 3 V、放電電位 2. 7 5 V の条件で、負荷放電容量を測定した。放電負荷 1 C のときの、負荷容量維持率（%）を下記の式から求めた。

【0 0 8 6】

【数 2】

(1 C の放電容量)

(0. 2 C の放電容量)

× 1 0 0

【0 0 8 7】

次に、放電負荷 2 C、充電電位 4. 3 V、放電電位 2. 7 5 V の条件で、高負荷放電容量を測定した。放電負荷 2 C のときの、負荷容量維持率（%）を下記の式から求めた。

【0 0 8 8】

【数 3】

$$\frac{(2\text{ C の放電容量})}{(0.2\text{ C の放電容量})} \times 100$$

【0089】

(3) 平均電圧

放電負荷 0.2 C、充電電位 4.3 V、放電電圧 2.75 V の条件で、初期放電容量と電力量を測定した。平均電位を下記の式から求めた。

【0090】

【数 4】

$$\frac{\text{電力量 (mWh / g)}}{\text{容量 (mAh / g)}}$$

【0091】

結果を表 1 に示す。

【0092】

実施例 1 のリチウム遷移金属複合酸化物と、比較例 1 のリチウム遷移金属複合酸化物について、放電容量と電位の関係を図 3 に示す。実施例 2 のリチウム遷移金属複合酸化物と、比較例 1 のリチウム遷移金属複合酸化物について、放電容量と電位の関係を図 4 に示す。

【0093】

【表 1】

	負荷容量維持率 (%)		平均電圧 (V)
	2C/0.2C	1C/0.2C	
実施例1	86.8	97.6	3.703
実施例2	85.8	97.1	3.703
比較例1	80.1	95.8	3.655

【0094】

表1から明らかなように、本発明の非水電解液二次電池用正極活物質は、高電位で、負荷特性、高負荷特性が優れていることがわかる。またインピーダンス、低温インピーダンスも小さいことから出力特性、低温出力特性に優れている。低温負荷特性も優れている。さらに熱安定性も向上している。

【0095】

これに対して、乾式混合して原料混合粉末を得た場合（比較例1）は、電位、負荷特性、高負荷特性も劣っている。低温負荷特性も劣る。出力特性、低温出力特性も劣る。熱安定性も劣る。

【0096】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物についてEPMAによって260 μ m間の2点についてライン分析をした結果を図1に示す。図1から本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、その粒子の表面にジルコニウムが均一に分散しており偏析が少ないことがわかる。

次に、比較例1のリチウム遷移金属複合酸化物についてEPMAによって260 μ m間の2点についてライン分析をした結果を図2に示す。図2から比較例1のリチウム遷移金属複合酸化物は、その粒子の表面にジルコニウムがほとんど存在せず、存在しているとしても偏析していることがわかる。

【0097】

前記各実施の形態から把握できる請求項記載以外の技術思想（発明）について、以下にその効果とともに記載する。

【0 0 9 8】

（１）請求項 1 乃至請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の発明において、前記リチウム遷移金属複合酸化物の比表面積は、 $0.2 \sim 3 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがより好ましい。比表面積が $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きいと、正極活物質表面あるいはその近傍で起こる電解液の酸化分解反応の反応性が増し、発生するガス量が増えるため好ましくない。比表面積が $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ より小さいと正極活物質の粒径が大きくなり過ぎて電池特性が低下するため好ましくない。このように規定することで、低温特性、出力特性および熱安定性の向上を損なうことなく、ガス発生が低減でき、さらに優れたサイクル特性、負荷特性が得られる。

【0 0 9 9】

（２）請求項 1 乃至請求項 1 0 及び（１）のいずれか 1 項に記載の発明において、前記リチウム遷移金属複合酸化物の体積基準の粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、全粒子の 1 0 体積％以下であることが好ましい。この範囲内の正極活物質であることで、負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性の向上を損なうことなく、塗布特性、スラリー性状を向上することができる。

【0 1 0 0】

（３）粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる非水電解液二次電池用正極活物質であって、該粉末本体が請求項 1 乃至請求項 1 0 及び（１）及び（２）のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池用正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物であり、該被覆層が、 Al_2O_3 及び／又は LiTiO_2 の粉末からなる、非水電解液二次電池用正極活物質である。前記被覆層が Al_2O_3 の粉末からなることにより、電気二重層中の移動速度を多少低下することができ、結晶格子中のリチウムイオンの移動速度とバランスを保つことができると考えられる。したがって、負荷特性および高負荷特性の向上を損なうことなく、電圧降下を改善することができる。また、前記被覆層が LiTiO_2 の粉末からなることにより、充放電時にリ

チウムイオンの授受を行う際、特異な現象が起きているため負荷特性、高負荷特性の向上を損なうことなく、さらに負荷特性を向上させることができる。前記 LiTiO_2 は空間群 $Fm\bar{3}m$ に属することが好ましい。

【0101】

(4) 請求項1乃至請求項10及び(1)乃至(3)のいずれか1項に記載の発明において、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくともその粒子の表面に硫酸根を有することが好ましい。層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が電子を通しやすくすると考えられる。そのため低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性の向上を損なうことなく、さらに負荷特性が向上する。

【0102】

(5) 正極、負極、セパレータおよび非水電解液を有する非水電解液二次電池であって、下記Iを正極の正極活物質として、下記IIを負極の負極活物質として用いることを特徴とする非水電解液二次電池である。

I: 一般式が $\text{Li}_a\text{Mn}_{3-a}\text{O}_4 + f$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.2$ を満たす数を表し、 f は $-0.5 \leq f \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表されるマンガ酸リチウムと、

請求項1乃至請求項10及び(1)乃至(4)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物を、

前記マンガ酸リチウムの重量を A とし、前記リチウム遷移金属複合酸化物の重量を B とした場合に $0.2 \leq B/(A+B) \leq 0.8$ の範囲になるように混合する非水電解液二次電池用正極活物質。

II: 金属リチウム、リチウム合金およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる非水電解液二次電池用負極活物質。

この非水電解液二次電池は、負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性だけでなく、過充電特性、安全性にも優れている。正極活物質は、 $0.4 \leq B/(A+B) \leq 0.6$ の範囲になるように混合することが好ましい。 $0.4 \leq B/(A+B) \leq 0.6$ の範囲であれば、負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性

だけでなく、過充電特性、安全性の向上が著しいからである。負極活物質に用いられるリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含むスピネル構造からなる一般式が $Li_aTi_bO_4 + c$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表される非水電解液二次電池用負極活物質が好ましい。このとき負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性だけでなく、サイクル特性が非常に向上した非水電解液二次電池を得ることができる。

【0103】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の非水電解液二次電池用正極活物質は、高電位で、負荷特性、熱安定性に優れる。したがって、本発明の非水電解液二次電池用正極活物質は、リチウムイオン二次電池等に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物についてEPMAによって260 μ m間の2点についてライン分析をした結果を示す図である。

【図2】 比較例1のリチウム遷移金属複合酸化物についてEPMAによって260 μ m間の2点についてライン分析をした結果を示す図である。

【図3】 実施例1のリチウム遷移金属複合酸化物と、比較例1のリチウム遷移金属複合酸化物について、放電容量と電位の関係を示す図である。

【図4】 実施例2のリチウム遷移金属複合酸化物と、比較例1のリチウム遷移金属複合酸化物について、放電容量と電位の関係を示す図である。

【図5】 電池の等価回路を示す図である。

【図6】 層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を示す図である。

【図7】 活物質の結着模式図である。

【図8】 円筒型電池の断面図である。

【図9】 コイン型電池の構造を示す図である。

【図10】 角型電池の構造を示す図である。

【符号の説明】

1...C o 及び／又はN i 層

2...酸素層

3...L i 層

4...結着剤

5...活物質

1 1...負極

1 2...集電体

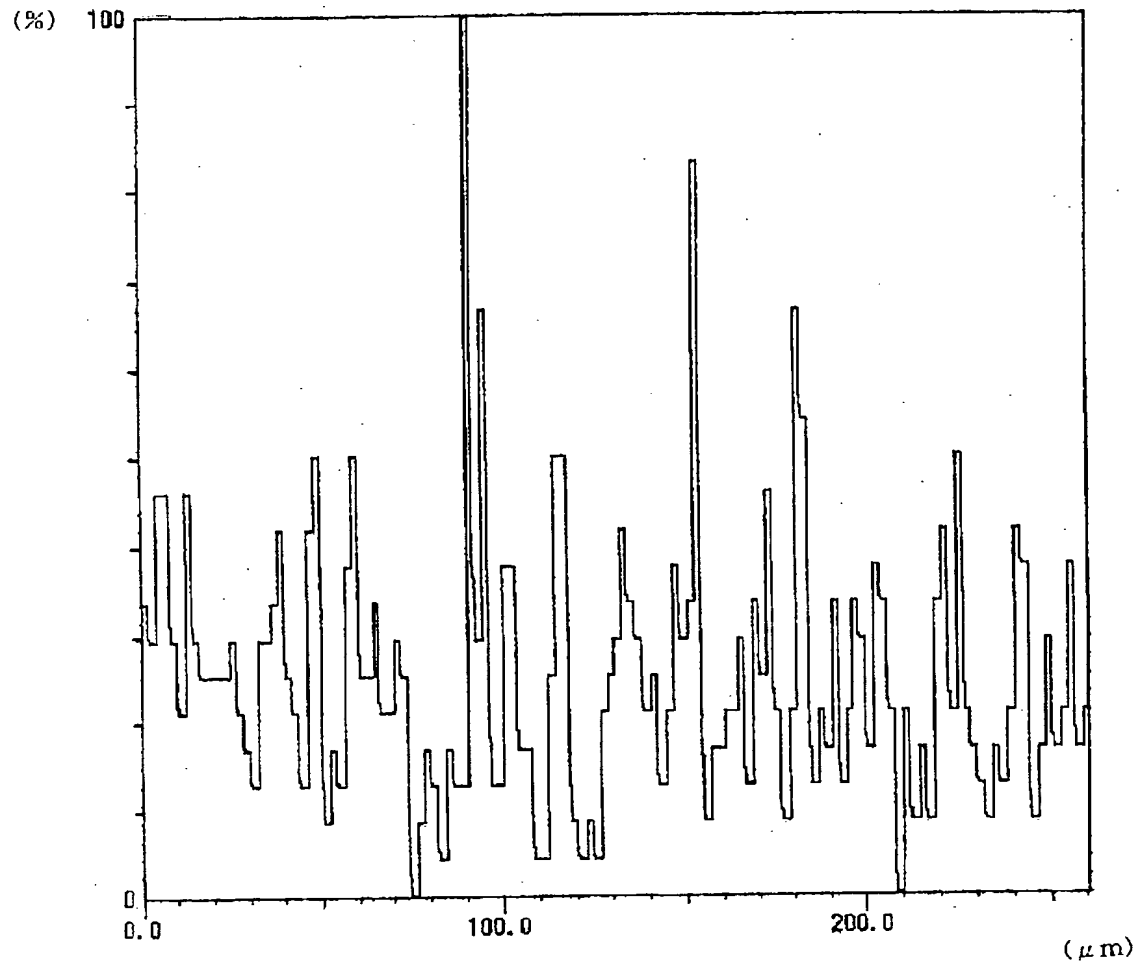
1 3...正極

1 4...セパレーター

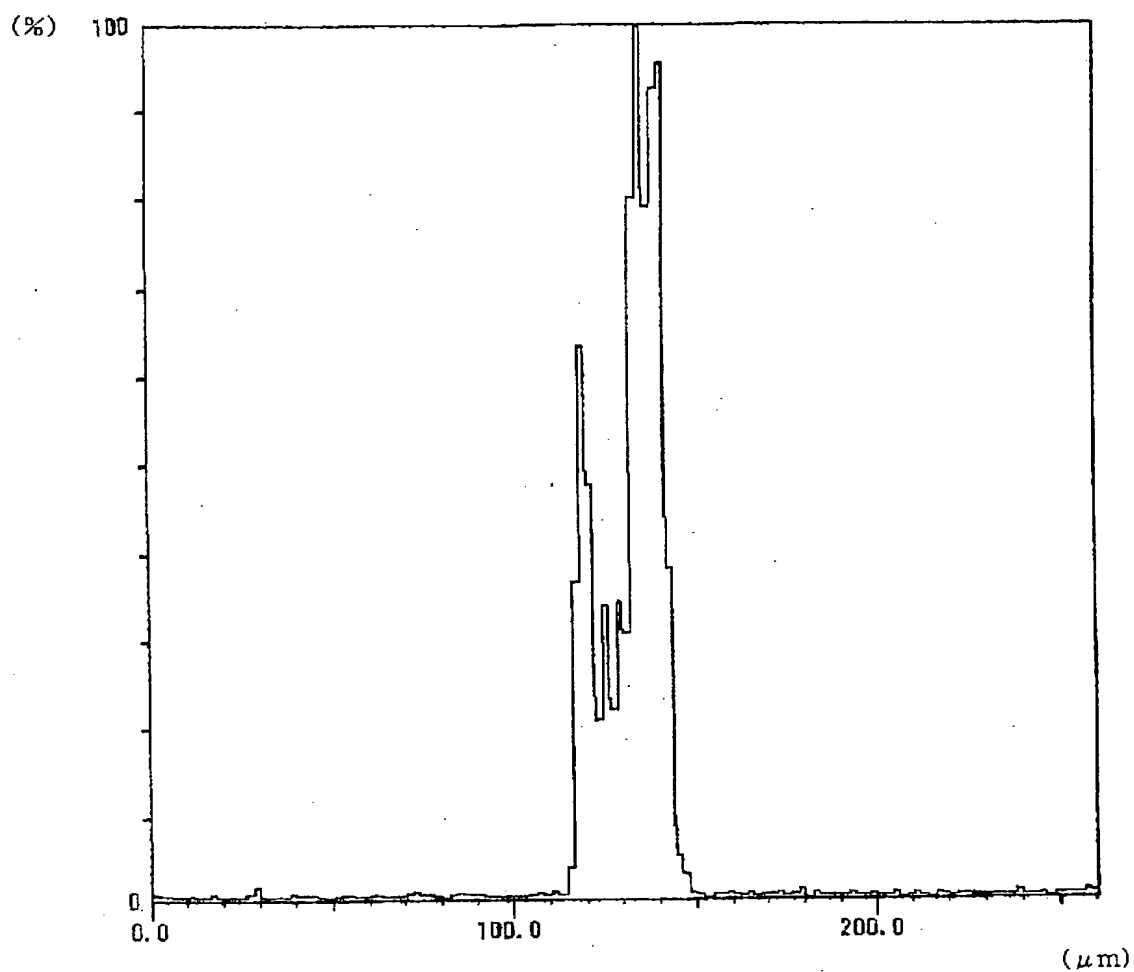
【書類名】

図面

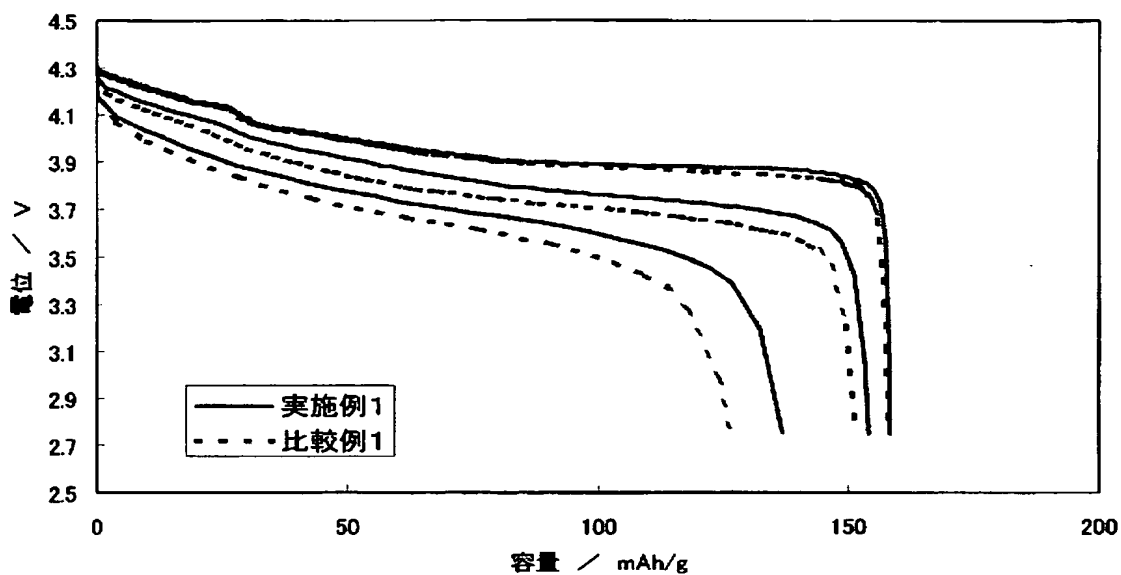
【図 1】



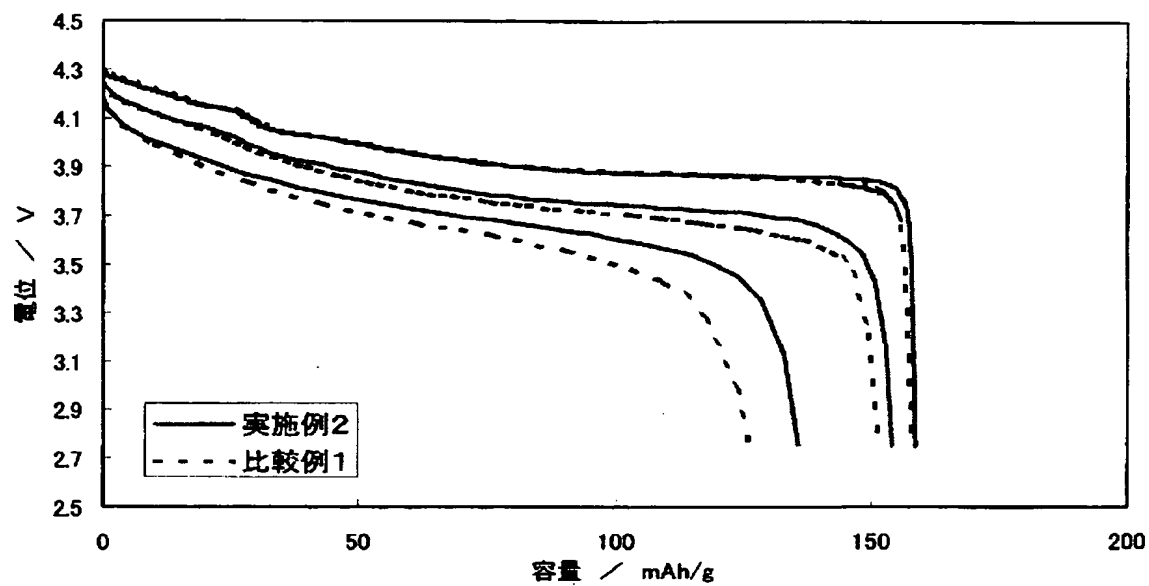
【図 2】



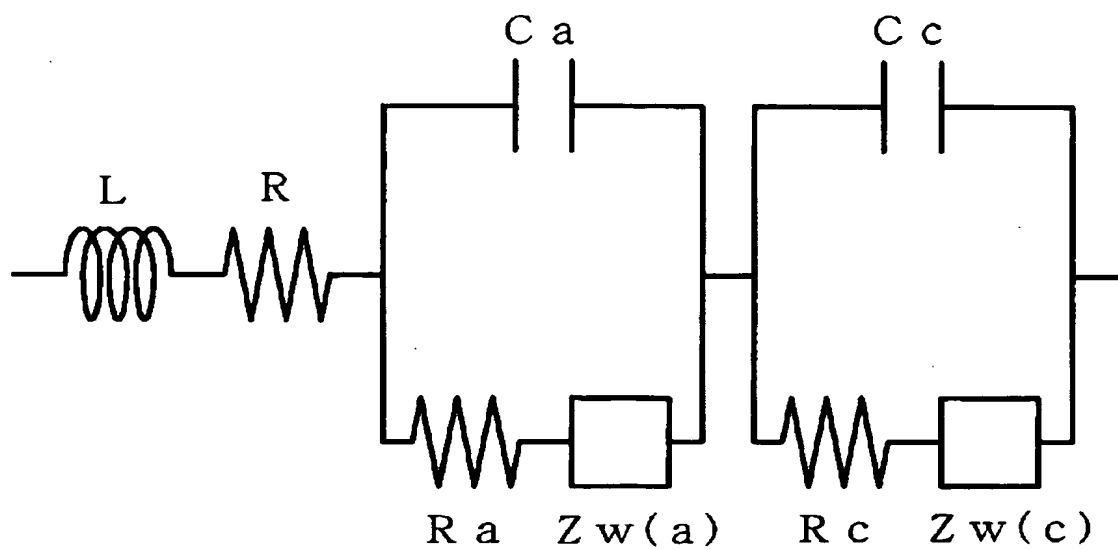
【図 3】



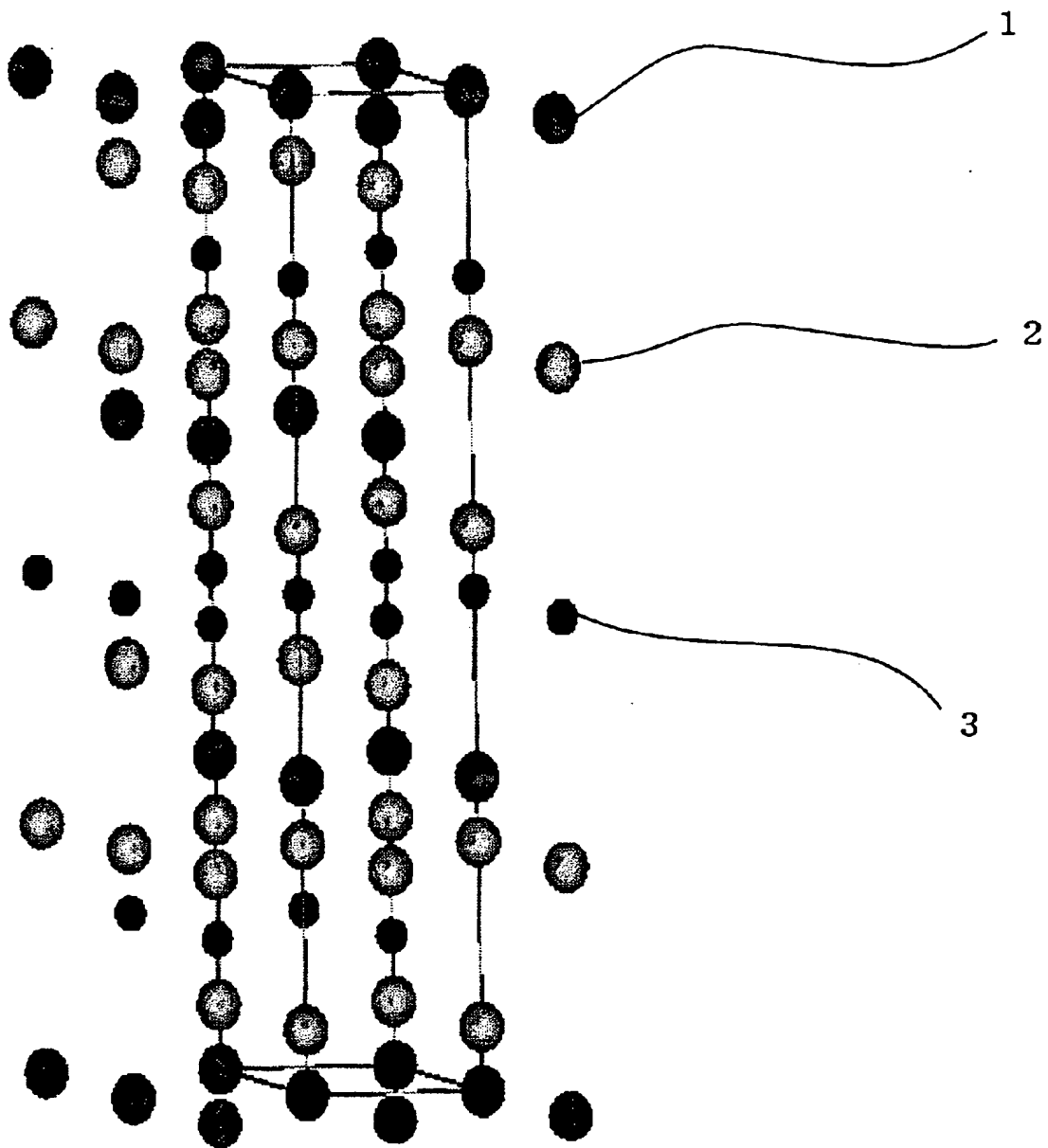
【図 4】



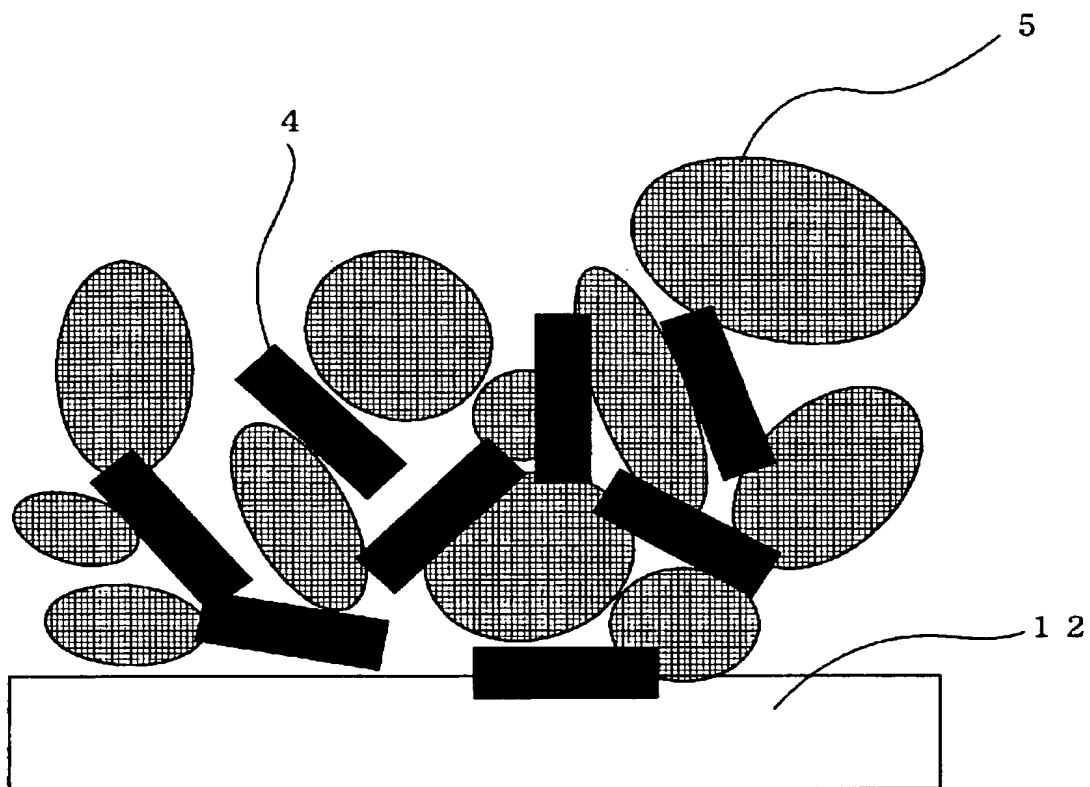
【図 5】



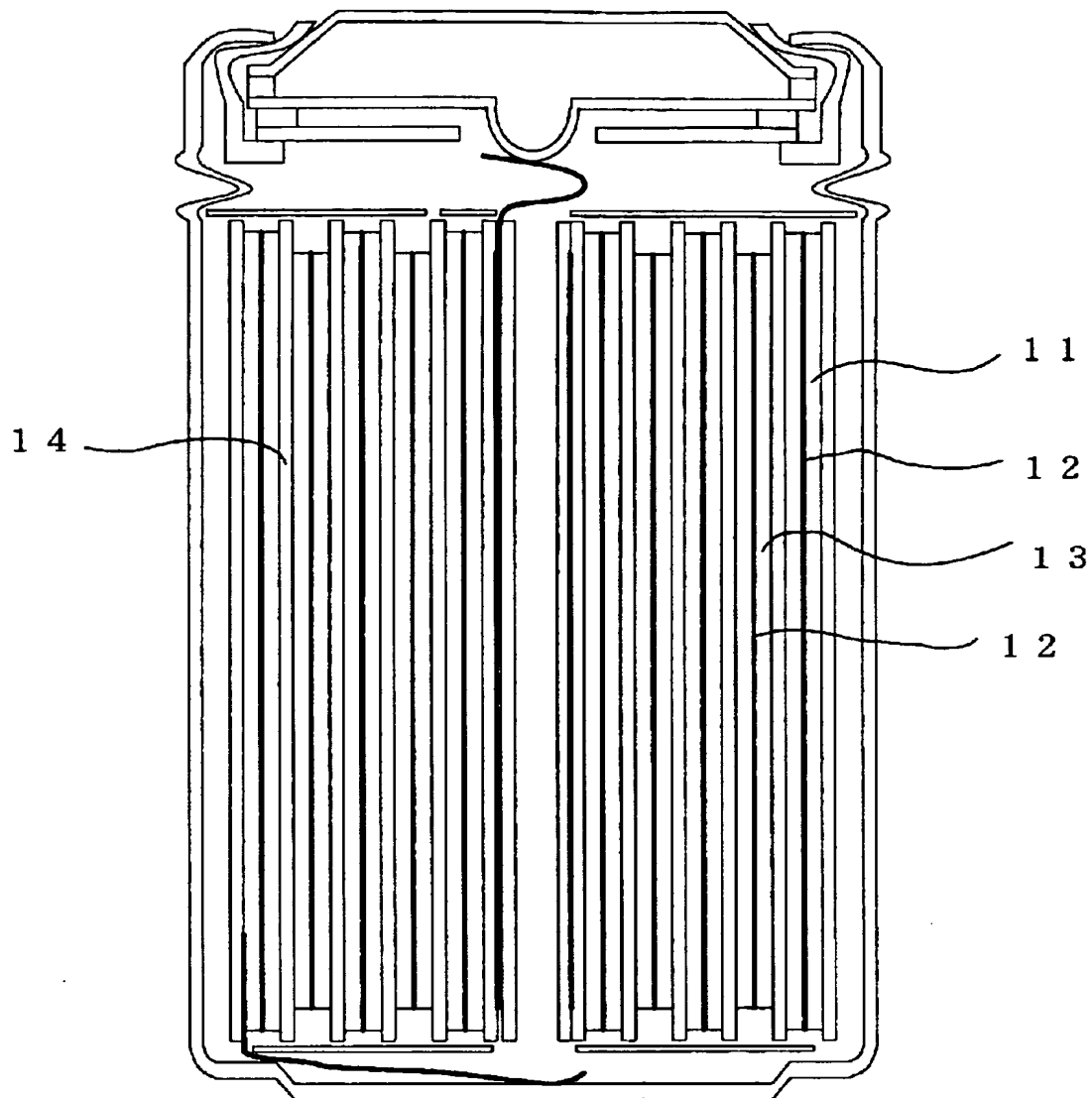
【図 6】



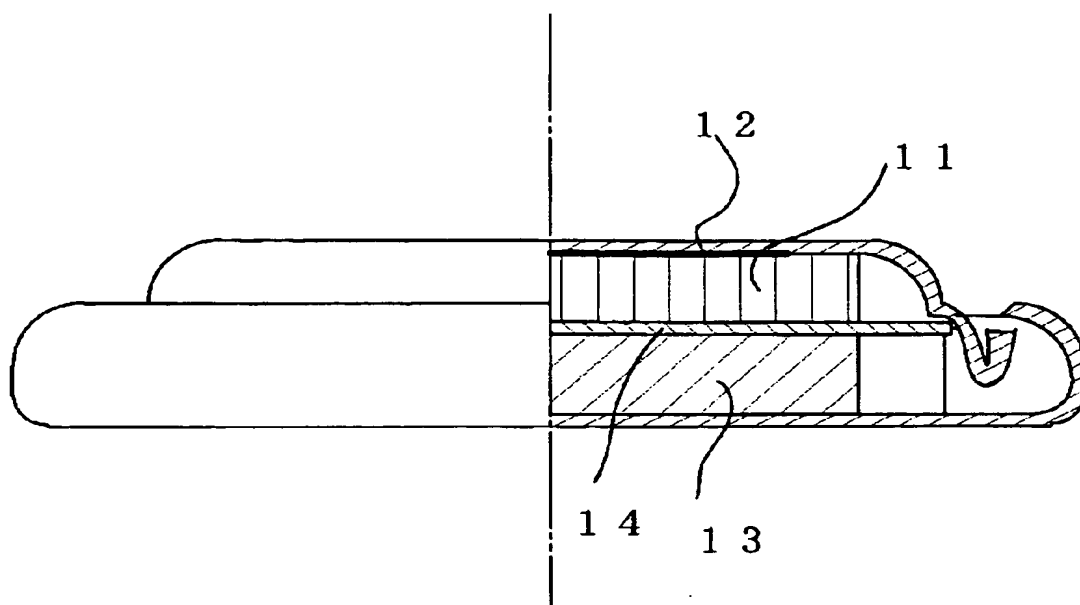
【図 7】



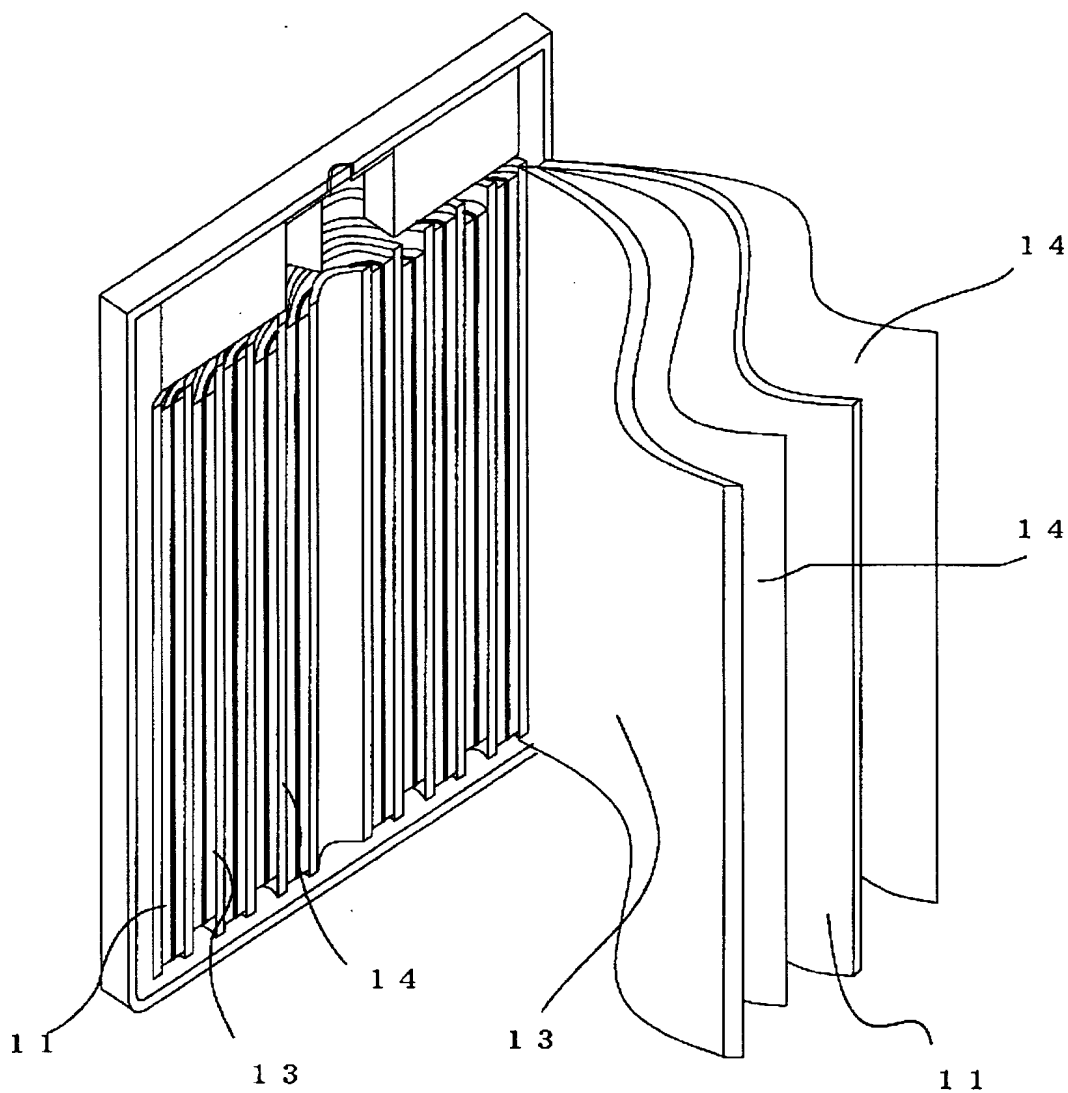
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解液二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】

非水電解液二次電池用正極活物質を、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面に、その表面の存在割合が20%以上であるジルコニウム化合物を有する構成とする。また、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面にジルコニウム化合物を有する構成とする。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 3 8 0 6
受付番号	5 0 3 0 0 4 8 5 1 5 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 3 8 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 6 0 5 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0

氏 名

日亜化学工業株式会社